

---

ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

В.Н. КАШПОР

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ  
ПРОЦЕССОВ

073 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре физической химии Черновицкого государственного университета.

Научные руководители: профессор, доктор химических наук А.В.ПАМФИЛОВ, профессор, доктор химических наук А.И.ЛОПУШАНСКАЯ.

Официальные оппоненты: доктор технических наук Б.П.КУШТА, кандидат химических наук И.А.ЦИСАРЬ.

Ведущее учреждение - Донецкий государственный университет.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1970г.

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1970г.  
на заседании Ученого<sup>о</sup> Совета химического факультета Черновицкого государственного университета, гор. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

1940  
3660-15

Термодинамическое рассмотрение необратимых электродных процессов может быть выполнено только при помощи неравновесной термодинамики, интенсивно развивающейся в последнее время (И.Пригожин, С.Р.де Гроот, Ж.Ли, А.Фалинский, Г.Райк). При этом, очевидно, большее значение приобретает нелинейная область зависимости между термодинамическими силами и потоками, поскольку именно в этих условиях может идти речь об интенсификации процессов в промышленности. Термодинамика необратимых процессов в нелинейной области еще далека от той стройности, которая присуща линейной термодинамике, однако и такая незавершенная теория может быть использована для характеристики многих необратимых явлений. На данном этапе ее развития наибольшую информацию для электродных процессов, на наш взгляд, можно получить нахождением и анализом функций рассеяния энергии. Они дают количественную оценку диссипации энергии, имеющей место при необратимых процессах, использование их в вариационных принципах неравновесной термодинамики позволяет вывести уравнения переноса и кинетические уравнения, описывающие эволюцию системы во времени; с помощью этих функций можно охарактеризовать стационарное состояние, в котором, как известно, процессы протекают с минимальной затратой энергии, а также установить условия его достижения.

Нами получены выражения для обеих функций рассеяния энергии в электродных процессах:  $\mathcal{F}$ , зависящей от термодинамических сил ( $X$ ), и  $\Phi$  — от термодинамических потоков ( $\dot{Y}$ ); прослежено изменение во времени этих функций в потенциостатическом и гальваностатическом режимах для некоторых типов перенапряжения; изучены возможности установления стационарного состояния в линей-

ной и нелинейной области зависимости сил и потоков ; обсуждается целесообразность применения функции  $\mathcal{F}(x, x)$  или  $\Phi(j, j)$  в зависимости от способа возмущений, выводящих систему из равновесного состояния; исследованы свойства возникновения энтропии в электродных процессах; для каталитических токов рассмотрена возможность связи термодинамических величин с кинетическими; обоснована инверсия термодинамических сил и потоков, а также предложен метод обращения линейной зависимости с особой матрицей феноменологических коэффициентов.

Для нахождения функций рассеяния необходимо знание термодинамических сил и потоков для всех процессов, протекающих в системе. Перенапряжение и плотность тока связаны функциональной зависимостью, в которой первое выступает аргументом, а вторая - функцией, т.е., между ними существует ~~причинно-следственная~~ связь, также как и между термодинамическими силами и потоками. Основываясь на эквивалентности систем с одинаковым значением возникновения энтропии  $\frac{dS}{dt}$ , показано, что плотность тока и перенапряжение могут играть роль потока и силы не только в случае замедленной реакции перехода. Если процесс лимитируется диффузией реагирующего вещества или кинетикой предшествующей или последующей химической реакции, то перенапряжение диффузии  $\eta_d$  и перенапряжение реакции  $\eta_r$  могут служить термодинамическими силами. Соответственно, плотности тока, обусловленные ими, представляют термодинамические потоки. Как следует из полученных результатов, процесс с диффузионным контролем корректнее описывать силой, представляющей отношение перенапряжения  $\eta$  к толщине диффузионного слоя. В потенциостатическом режиме выложенное перенапряжение аддитивно складывается из составляющих. При заданной плот-

ности тока трансформация потоков и сил при инвариантности возникновения энтропии позволяет представить общую плотность тока как сумму парциальных плотностей.

Обращает внимание тот факт, что в термодинамике необратимых процессов вводятся две функции рассеяния: одна - функция потоков  $\Phi(j, j)$ , другая - функция сил  $\mathcal{F}(X, X)$ . Причем для описания изменения нелинейных систем используется только вторая из них, а в первой, как указано в литературе, ничего сказать нельзя. Может ли служить характеристикой нелинейной системы функция  $\Phi(j, j)$ ?

При решении этого вопроса мы обратились вначале к простейшей ситуации, имеющей место в линейной области. Здесь обе функции в равной мере характеризуют поведение системы, так как они равны друг другу и равны половине возникновения энтропии. И поскольку  $\mathcal{F}(X, X)$  предполагает прямую зависимость  $j = f(X)$ , т.е., потоки выступают функциями, а силы - аргументами, а  $\Phi(j, j)$  исходит из обращенной зависимости  $X = \gamma(j)$ , то можно полагать, что функция  $\mathcal{F}$  характеризует развитие системы при контролируемых силах, а функция  $\Phi$  - при фиксированных потоках. Но в нелинейной области, как известно, функции рассеяния не равны друг другу.

Нами для электродных процессов различных типов перенапряжений представлены и проанализированы обе функции рассеяния. Рассмотрен достаточно полно представленный в электрохимической кинетике случай, когда на электроде реагирует один компонент.

Для получения выражений диссипативных функций, зависящих как от термодинамических сил, так и от потоков, было использо-

вана основная теорема Пригожина о дифференциальных свойствах возникновения энтропии, а также получившие многочисленные экспериментальные подтверждения кинетические соотношения между плотностью тока, напряжением, концентрацией  $C$  и временем  $t$ .

С помощью функций рассеяния изучена возможность достижения системой стационарного состояния в условиях наложенного извне перенапряжения или плотности тока. Согласно критериям стационарности вдали от равновесия система всегда приходит в устойчивое стационарное состояние, если дифференциал диссипативной функции термодинамических сил представляет собой голономную пфаффову форму и определяется отрицательным знаком. Пр. наличии одной или двух независимых переменных полный дифференциал существует всегда; когда переменных три и более, необходимым и достаточным условием его существования есть симметрия перекрестных коэффициентов.

Если процесс определяется только реакцией перехода, обе функции рассеяния энергии становятся неизменными во времени с самого начала реакции и имеют вид:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2!} \frac{i_0 n F}{RT} \eta^2 + \frac{1}{3!} \frac{i_0^2 n^2 F^2}{R^2 T^2} (2\alpha - 1) \eta^3 + \dots$$

$$\mathcal{D} = \frac{1}{2!} \frac{RT}{nF L_0} i^2 - \frac{1}{3!} \frac{RT}{nF} \left( \frac{i}{L_0} \right)^3 + \dots$$

где  $i_0$  - плотность тока обмена,

$L$  - коэффициент переноса,

$R$  - газовая постоянная,

$F$  - число Фарадея.

Постоянное значение функции  $F(X, I)$ , соответствующее определенному электродному потенциалу, определяется тем же потенциалом в системе стационарного состояния. Для них — электродинамической системе при диссипирующей энергии — характерно минимальное значение диссипирующей функции  $F$  диссипирующей системы.  $F$  — функция, т.е. когда она существует, то ее значение  $F(X, I)$  характеризует состояние системы в стационарном состоянии. В пределе, когда диссипация, обе функции равны и выражаются квадратичной функцией отклонения тока в гальваностатическом или квадратичной функцией отклонения напряжения в потенциостатическом режимах.

Сравнение поведения диссипирующей функции  $F$  с экспериментальными результатами и динамическими законами показывает, что и при учете наряду с реакцией переноса транспортных явлений функция  $F(X, I)$  определяет поведение системы при  $t \rightarrow \infty$ , функция  $F(X, I)$  — при диссипирующей энергии тока. Выражение для  $dF$  представляется следующим образом:

$$\frac{dF}{dt} = -nF \frac{\partial F}{\partial t} \frac{dC}{dt}$$

С установившемся постоянным значением концентрации реагирующего вещества в электролитном слое система приходит в стационарное состояние. Функция  $F$  при этом принимает минимальное значение. Скорость достижения стационарного состояния в потенциостатическом режиме, определяемая скоростью и величиной функции  $F(X, I)$ , характеризующая величину переноса и коэффициент диффузии. Функция достигает стационарно только в пере-

мешиваемых растворах, так как достигается постоянное значение толщины диффузионного слоя. Обычно при небольшой длительности электродного процесса можно считать, что стационарность практически достигается и в неподвижных растворах.

Процессы, протекающие с концентрационными изменениями при фиксированной плотности тока не приходят в стационарное состояние. И в данном случае процесс описывается при помощи одной ~~не~~ независимой переменной, т.е.  $\alpha\Phi$  представляет собой голономную пфаффову форму. Однако существование полного дифференциала является лишь необходимым, но не достаточным условием установления стационарности процесса; требуется еще, чтобы функция рассеяния принимала минимальное значение.

Анализ полученного для  $\Phi(j, j)$  уравнения

$$\frac{d\Phi}{dt} = (q'_1 - q_1) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \cdot \frac{dt}{dt},$$

где  $q'_1 = q_1$ ,  $q'_2 = q_2 + q_1$ ,  $i'_1 = i_1 - i_2$ ,  $i'_2 = i_2$ , показывает, что знак  $d\Phi$  изменяется с отрицательного на положительный, проходя через нулевое значение в некоторый момент времени  $t$ . Член, связанный с реакцией перехода, уменьшается, а слагаемое, обусловленное диффузией, увеличивается. Эффект термодинамического сопряжения протекает таким путем, что по окончании переходного времени функция  $\Phi(j, j)$  принимает бесконечное значение. Если в растворе имеются другие электрохимически активные компоненты, то в системе будет протекать новый процесс, понижающий энергию диссипации. В присутствии большой концентрации реагента влиянием процессов переноса можно пренебречь, функция рассеяния становится постоянной и может



те речь об установлении стационарного состояния. Таким образом, анализ изменения во времени функций  $\mathcal{F}(x, x)$  и  $\Phi(x, x)$ , а также кривых зависимостей  $i-t$  и  $\gamma-t$  подтверждает, что первая из них характеризует протекание электродного процесса в потенциостатических условиях, а вторая - в гальваностатических. Четкость разграничения эксперимента при заданных осях и при постоянных потоках позволяет получить больше информации о необратимых процессах, полнее охарактеризовать систему.

Как ведет себя возникновение энтропии при эволюции системы вдали от равновесия? Известно, что и в нелинейной области оно равно сумме функций рассеяния  $\mathcal{F}$  и  $\Phi$ . Однако, в отличие от линейных систем величина  $d\Phi$  не всегда отрицательна, а минимум возникновения энтропии в стационарном состоянии не гарантирован. Найденное значение возникновения энтропии для скоростноопределяющих стадий перехода и диффузии показывает, что вдали от стационарного состояния возникновение энтропии имеет намного большую величину, чем его значение в этом состоянии. Но выражения концентрации при электродном слое, полученные из условия минимума возникновения энтропии и условия стационарности системы, отличаются. Следовательно, возникновение энтропии не может быть использовано в качестве критерия стационарного состояния.

Основываясь на термодинамическом подходе, нами дана характеристика системы, в которой наряду с диффузией и реакцией прохождения замедленное действие оказывает химическая реакция, предшествующая электр химическому акту или следующая после него. Кинетические уравнения, которые могли бы описывать поведение

системы в потенциостатических и гальваностатических условиях для этого случая не известны. Такие уравнения найдены только для некоторых частных примеров (Г. Германер, А. Гирст). Найденные функции рассеяния энергии  $\mathcal{F}(x, x)$  и  $\mathcal{F}(j, j)$  описывают эволюцию системы в условиях заданного напряжения и постоянной плотности тока соответственно. Полученное нами выражение для функции  $\mathcal{F}$  показывает, что она уменьшается с течением процесса и принимает минимальное значение в стационарном состоянии. Поведение функции  $\mathcal{F}$  показывает, что в гальваностатических условиях система в стационарное состояние не приходит.

Особым видом электрохимического процесса с предшествующей химической реакцией есть каталитический процесс, который представляет большой практический интерес. Термодинамическое рассмотрение его, насколько нам известно, до сих пор не осуществлено. И лишь новейшие достижения неравновесной термодинамики позволяют перекинуть мост между кинетическими и термодинамическими характеристиками. Применением закона возникновения энтропии с функциями рассеяния и изучению каталитических токов получено выражение, в котором термодинамическая величина — возникновение энтропии — сочетается с кинетическими — скоростью реакции — и концентрацией вещества в стационарном состоянии.

При быстрой химической реакции и наличии каталитического действия концентрация разряжающегося вещества в стационарном состоянии увеличивается до ее начального значения. Минимум возникновения энтропии перемещается от малых концентраций к большим, т.е. оно больше при наличии каталитической реакции.

Сравнение термодинамической характеристики электрохимических

процессов в потенциостатических и гальваностатических условиях показывает, что рассмотрение только процессов с заданными силами, а следовательно, прямой зависимости  $J = f(X)$ , недостаточно. В потенциостатическом методе в причинно-следственной зависимости силы выступают в качестве аргументов, потоки — функций, а стационарное состояние характеризуется минимумом функции рассеяния энергии. Однако ведение процесса в гальваностатическом режиме требует использования диссипативной функции, обратной формы линейного закона или нелинейной зависимости. В связи с этим требует своего решения вопрос об инверсии термодинамических сил и потоков.

Нами предложен общий метод инверсии феноменологических уравнений для случая, когда между силами или потоками существует линейная зависимость. При этом матрица феноменологических коэффициентов особенна и обычный метод инверсии применен быть не может. Мы использовали способ понижения ранга матрицы, предложенный де С.Р.Гроотом для исключения зависимых потоков и сил. Данный метод охватывает зависимые потоки, зависимые силы, а также зависимые силы и потоки, т.е., является весьма общим и в линейной области может быть применен к любым ситуациям. Он содержит как частный случай результаты полученные В.Гензфандом и Г.Бирманом. Как показано, последние применимы только к случаю зависимых потоков.

Для электродных процессов общий способ обращения основан на теореме Лагранжа. Он позволяет проинтегрировать инверсию для любых значений плотности тока и перенапряжения.

## В ы в о д ы

1. Электродный процесс охарактеризован двумя функциями рас-

своя энергия, одна из которых  $\mathcal{F}(X, X)$  зависит от термодинамических сил, вторая -  $\Phi(j, j)$  - функция термодинамических потоков.  $\mathcal{F}(X, X)$  описывает процесс в потенциостатических условиях, а  $\Phi(j, j)$  - в гальваностатических.

2. Термодинамические силы и потоки, выраженные через измеримые величины, найдены для электродного процесса, скорость которого определяется стадиями диффузии и химической реакции.

3. Система, в которой электродный процесс замедлен собственно электрохимической реакцией и диффузией реагирующего вещества, в потенциостатических условиях приходит в стационарное состояние, характеризуемое минимальным значением функции  $\mathcal{F}(X, X)$ . В гальваностатическом режиме стационарное состояние не достигается, функция  $\Phi(j, j)$  стремится к бесконечности.

4. Диссипативными функциями описан электродный процесс, лимитирующими стадиями которого являются реакция перехода, диффузия и химическая реакция. При постоянном напряжении процесс остановится стационарным, когда  $\mathcal{F}(X, X)$  приобретает минимальное значение. В системе с заданной плотностью тока имеются только необходимые условия для установления стационарности, но достаточные отсутствуют.

5. Если электрохимическая реакция протекает без концентрационных изменений, стационарное состояние в системе достигается всегда в линейной и нелинейной области зависимости между плотностью тока и перенапряжением, как при постоянном потенциале, так и при заданной плотности тока. Вблизи равновесия функция  $\mathcal{F}$  представлена квадратичной функцией перенапряжения, функция

**Ф** - квадратично<sup>ю</sup> функцией плотности тока. При увеличении скорости электродного процесса выражения диссипации энергии включают и члены более высокого порядка.

6. Применением положений неравновесной термодинамики к изучению каталитических токов получено выражение, связывающее термодинамические величины - диссипативные функции - с кинетическими - скоростью реакции - и концентрацией вещества в стационарном состоянии.

7. Концентрация реагирующего вещества у поверхности электрода в стационарном состоянии отличается от концентрации, соответствующей минимуму возникновения энтропии, т.е. условия стационарности системы и минимуму возникновения энтропии не совпадают.

8. Предложен общий метод инверсии линейных феноменологических уравнений, включающий и случай, когда матрица коэффициентов особенна. Прослежены примеры для зависимых потоков, зависимых сил, а также зависимых сил и потоков.

Основное содержание диссертации опубликовано:

1. Термодинамическая характеристика электродных процессов в потенциостатических и гальваностатических условиях. Материалы Восьмой Республиканской конференции по физической химии, Киев, 1968, стр. 36.

2. Об инверсии в линейной области. Изв. ВУЗ СССР "Химия и хим. технология", 12, 885 (1969).

3. Нелинейная зависимость термодинамических сил и потоков.

Труды Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике. Сборник докладов "Термодинамика фазовых переходов, потоков и необратимых процессов", Ленинград, 1970, стр. 196.

4. Термодинамические критерии стационарности электродных процессов "Электрохимия" ( в печати ).

5. К термодинамическому изучению кинетических и каталитических токов. Материалы Юбилейной конференции молодых ученых Буковины, Черновцы, 1970, стр. 209.

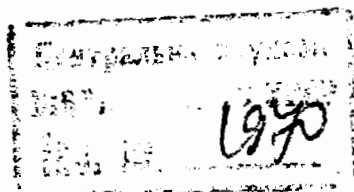
6. Характеристика электрохимической системы функциями рассеяния. Материалы Юбилейной конференции молодых ученых Буковины, Черновцы, 1970, стр. 209.

Материалы диссертации докладывались на:

1. УШ Республиканской конференции по физической химии, Киев, 1968г.

2. Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике, Ленинград, 1968 г.

3. Юбилейной конференции молодых ученых Буковины.



3660-15